

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-112305

(43)Date of publication of application : 28.04.1998

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 08-265791

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 07.10.1996

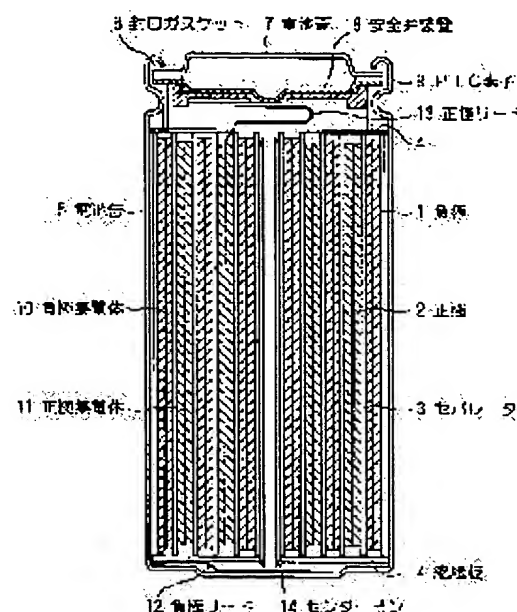
(72)Inventor : IKUYAMA SEIICHI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with suppressed storage deterioration and high reliability and a manufacturing method.

**SOLUTION:** In a nonaqueous electrolyte secondary battery in which a negative electrode 1 and a positive electrode 2 are oppositely arranged through a separator 3 having a polyethylene film and they are sealed in a battery can 5 through a sealing gasket 6, and a manufacturing method, a process for partially crosslinking the polyethylene film for constituting the separator 3 by irradiating electron beams of 1kGy or more but 500kGy or less is contained and the polyethylene film constituting the separator 3 is partially crosslinked by irradiating electron beams.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-112305

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 2/16  
10/40

H 0 1 M 2/16  
10/40

P  
Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-265791

(22) 出願日 平成8年(1996)10月7日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 生山 清一

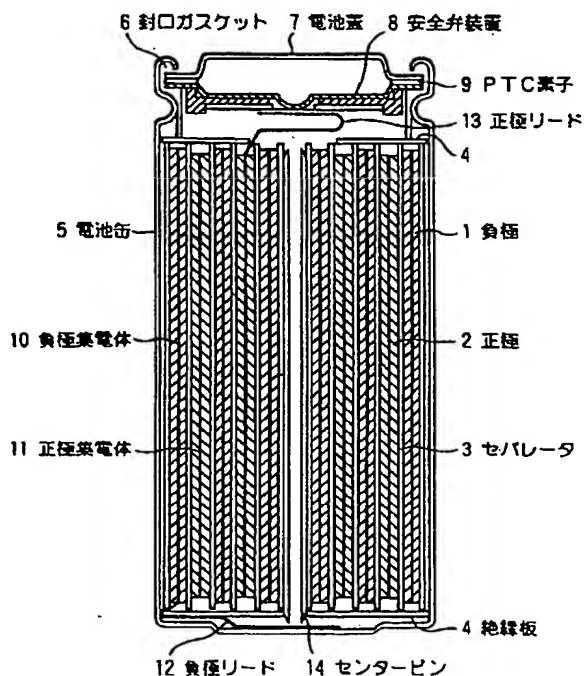
東京都品川区北品川6丁目7番35号ソニー株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 保存劣化を抑止して高信頼性を有する非水電解液二次電池およびその製造方法の提供。

【解決手段】 負極1と正極2とがポリエチレン樹脂フィルムを有するセパレータ3を介して対向配置され、電池缶5内に封口ガスケット6を介して密封される非水電解液二次電池およびその製造方法において、セパレータ3を構成するポリエチレン樹脂フィルムに1 k Gy 以上500 k Gy 以下の電子線を照射して部分的に架橋する工程を有するとともに、セパレータ3を構成するポリエチレン樹脂フィルムが電子線の照射により部分的に架橋されたものであることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極と正極とがポリエチレン樹脂フィルムを有するセパレータを介して対向配置され、電池缶内に封ロガasketを介して密封される非水電解液二次電池において、前記ポリエチレン樹脂フィルムが、電子線の照射により部分的に架橋されたものであることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 負極と正極とがポリエチレン樹脂フィルムを有するセパレータを介して対向配置され、電池缶内に封ロガasketを介して密封される非水電解液二次電池の製造方法において、前記ポリエチレン樹脂フィルムに電子線を照射し、前記ポリエチレン樹脂フィルムを部分的に架橋する工程を有することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項3】 前記電子線の照射量が1 kGy以上500 kGy以下であることを特徴とする請求項2に記載の非水電解液二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、負極と正極とがセパレータを介して対向配置され、電池缶内に封ロガasketを介して密封される非水電解液二次電池およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子手帳、電子計算機、携帯型電話機等のコードレス電子機器の発達には目を見張るものがあり、これ等の電源用として電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、自己放電が少なく、且つサイクル特性に優れた非水電解液二次電池が期待されている。ところで、負極にリチウムをドーブ脱ドーブ可能な活物質を用い、正極にリチウム遷移金属酸化物を活物質に用いる非水電解液二次電池では、正極と負極とがポリエチレン樹脂フィルム、ポリプロピレン樹脂フィルム、あるいはポリエチレン樹脂フィルムとポリプロピレン樹脂フィルムとを積層したセパレータを介して対向配置されている。このセパレータは正極と負極とのショートを防止するが、正極と負極との間をリチウムイオンが自由に移動できるものでなくてはならない。

【0003】一般に、上記した材質のセパレータは正極と負極とのショート防止、および正極と負極との間のリチウムイオンの自由移動に関しては満足するものであるが、非水電解液二次電池を充電状態で高温保存した場合、セパレータが電解液により膨潤劣化して容量劣化する等の保存性に問題があり、信頼性を十分に満足するものではなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、保存劣化を抑止して高信頼性を有する非水電解液二次電池お

よびその製造方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の非水電解液二次電池では、負極と正極とがポリエチレン樹脂フィルムを有するセパレータを介して対向配置され、電池缶内に封ロガasketを介して密封される非水電解液二次電池において、ポリエチレン樹脂フィルムが、電子線の照射により部分的に架橋されたものであることを特徴とする。

【0006】また、本発明の非水電解液二次電池の製造方法では、負極と正極とがポリエチレン樹脂フィルムを有するセパレータを介して対向配置され、電池缶内に封ロガasketを介して密封される非水電解液二次電池の製造方法において、ポリエチレン樹脂フィルムに1 kGy以上500 kGy以下の電子線を照射し、ポリエチレン樹脂フィルムを部分的に架橋する工程を有することを特徴とする。

【0007】上述した手段によれば、電子線の照射によりポリエチレン樹脂フィルムの部分的架橋を容易に行うことができるとともに、その照射量により架橋密度も容易に制御することができる。また、部分的に架橋されたポリエチレン樹脂フィルムを有するセパレータは耐熱性および耐薬品性が改善され、電解質による膨潤劣化を抑止するとともに、非水電解液二次電池の保存劣化を抑止する作用がある。

## 【0008】

【実施例】以下、本発明を適用した具体的な実施例と、実施例と対比する比較例について、図1に示した円筒型の非水電解液二次電池の概略側面断面図を参照して説明する。なお、本発明は以下に示した実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

## 【0009】実施例1

先ず、以下の組成物をボールミルで5時間混合して正極活物質層塗料を作製し、これを正極集電体11である20 μm厚のアルミニウム箔の両面に乾燥後の正極活物質層厚が100 μmとなるように塗布して乾燥させる。その後プレスして正極2の大きさに裁断した。

## 【0010】

LiCoO<sub>2</sub>(比表面積0.4 m<sup>2</sup>/g) 85重量部  
カーボン(比表面積250 m<sup>2</sup>/g) 10重量部  
ポリフッ化ビニリデン 5重量部  
(商品名HYLAR301F、AUSIMONT社製)  
N-メチル-2-ピロリドン 40重量部  
(三菱化学社製)

【0011】次に、以下の組成物をボールミルで5時間混合して負極活物質層塗料を作製し、これを負極集電体10である10 μm厚の銅箔の両面に乾燥後の負極活物質層厚が100 μmとなるように塗布して乾燥させる。その後プレスして負極1の大きさに裁断した。

## 【0012】

カーボン(比表面積 $8\text{ m}^2/\text{g}$ ) 85重量部  
 ポリフッ化ビニリデン 15重量部  
 (商品名HYLAR301F、AUSIMONT社製)  
 N-メチル-2-ピロリドン 50重量部  
 (三菱化学社製)

【0013】次に、得られた正極2と負極1との間に、厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂フィルムに $2\text{ kGy}$ の電子線を照射したセパレータ3を挟んで複数回巻き込み、外径 $18\text{ mm}$ の渦巻き型電極体を作製し、これをニッケルメッキを施した電池缶5に収納した。そして、渦巻き型電極体の上下に絶縁板4を配置した後、正極2の集電体から正極リード13を導出して電池蓋7に溶接し、負極1の集電体から負極リード12を導出して電池缶5に溶接した。

【0014】次に、渦巻き型電極体が収納された電池缶5内に、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比を1対1に混合した混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/l溶解した電解液を注入した後、電流遮断機構を有する安全弁装置8、電池蓋7を電池缶5にアスファルトで表面を塗布した封口ガasket 6を介してかきめて固定し、外径 $18\text{ mm}$ 、高さ $65\text{ mm}$ の円筒形の非水電解液二次電池を完成した。

#### 【0015】実施例2

本実施例は、 $10\text{ kGy}$ の電子線を厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂フィルムに照射してこれをセパレータ3として用いた以外、実施例1に示した事例と同様の工程で外径 $18\text{ mm}$ 、高さ $65\text{ mm}$ の円筒形の非水電解液二次電池を完成した。

#### 【0016】実施例3

本実施例は、 $100\text{ kGy}$ の電子線を厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂フィルムに照射してこれをセパレータ3として用いた以外、実施例1に示した事例と同様の工程で外径 $18\text{ mm}$ 、高さ $65\text{ mm}$ の円筒形の非水電解液二次電池を完成した。

#### 【0017】実施例4

本実施例は、 $500\text{ kGy}$ の電子線を厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂フィルムに照射してこれをセパレータ3として用いた以外、実施例1に示した事例と同様の工程で外径 $18\text{ mm}$ 、高さ $65\text{ mm}$ の円筒形の非水電解液二次電池を完成した。

#### 【0018】実施例5

本実施例は、 $10\text{ kGy}$ の電子線を各々の厚さが $12.5\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂フィルムとポリプロピレン樹脂フィルムを積層したものに照射してこれをセパレータ3として用いた以外、実施例1に示した事例と同様の工程で外径 $18\text{ mm}$ 、高さ $65\text{ mm}$ の円筒形の非水電解液二次電池を完成した。

#### 【0019】比較例1

本比較例は、 $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂フィルムに全

く電子線を照射しなかったものをセパレータ3として用いた以外、実施例1に示した事例と同様の工程で外径 $18\text{ mm}$ 、高さ $65\text{ mm}$ の円筒形の非水電解液二次電池を完成した。

#### 【0020】比較例2

本比較例は、 $0.5\text{ kGy}$ の電子線を厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂フィルムに照射してこれをセパレータ3として用いた以外、実施例1に示した事例と同様の工程で外径 $18\text{ mm}$ 、高さ $65\text{ mm}$ の円筒形の非水電解液二次電池を完成した。

#### 【0021】比較例3

本比較例は、 $700\text{ kGy}$ の電子線を厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂フィルムに照射してこれをセパレータ3として用いた以外、実施例1に示した事例と同様の工程で外径 $18\text{ mm}$ 、高さ $65\text{ mm}$ の円筒形の非水電解液二次電池を完成した。

#### 【0022】比較例4

本比較例は、 $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン樹脂フィルムに全く電子線を照射しなかったものをセパレータ3として用いた以外、実施例1に示した事例と同様の工程で外径 $18\text{ mm}$ 、高さ $65\text{ mm}$ の円筒形の非水電解液二次電池を完成した。

#### 【0023】比較例5

本比較例は、 $50\text{ kGy}$ の電子線を厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン樹脂フィルムに照射してこれをセパレータ3として用いた以外、実施例1に示した事例と同様の工程で外径 $18\text{ mm}$ 、高さ $65\text{ mm}$ の円筒形の非水電解液二次電池を完成した。

【0024】以上、実施例1～5および比較例1～5を高温保存劣化率と負荷特性について下記条件で評価し、結果を表1に示す。

#### 【0025】高温保存劣化率

完成した非水電解液二次電池に $1\text{ A}$ 、 $4.2\text{ V}$ の定電流定電圧充電を3時間行った後、 $500\text{ mA}$ で $2.75\text{ V}$ カットオフの定電流放電を行い、これを初期容量とした。次に、上記と同様の充電条件で再度充電して $45^\circ\text{C}$ の環境下に1ヵ月間保存した後、上記と同様の放電条件で放電を行い、これを保存後容量とした。そして、(初期容量-保存後容量)/初期容量の割合を%で表して評価した。

#### 【0026】負荷特性

完成した非水電解液二次電池に $1\text{ A}$ 、 $4.2\text{ V}$ の定電流定電圧充電を3時間行った後、 $200\text{ mA}$ で $2.75\text{ V}$ カットオフの定電流放電を行う。そして、再度 $1\text{ A}$ 、 $4.2\text{ V}$ の定電流定電圧充電を3時間行った後、 $2\text{ A}$ で $2.75\text{ V}$ カットオフの定電流放電を行い、 $2\text{ A}$ と $200\text{ mA}$ との維持率を%で表して評価した。

#### 【0027】

【表1】

	セパレーター種	電子線照射量 (kGy)	高温保存劣化率(%)	負荷特性 (%)
実施例1	ポリエチレン	2	8	72
実施例2	ポリエチレン	10	6	72
実施例3	ポリエチレン	100	6	71
実施例4	ポリエチレン	500	8	71
実施例5	ポリエチレン/ポリプロピレン	10	9	70
比較例1	ポリエチレン	0	16	72
比較例2	ポリエチレン	0.5	14	72
比較例3	ポリエチレン	700	15	47
比較例4	ポリプロピレン	0	16	73
比較例5	ポリプロピレン	50	16	71

【0028】表1から明らかなように、電子線の照射量が1kGy以上500kGy以下である実施例1～5では高温保存劣化率および負荷特性の何れも満足する結果であり、特に高温保存劣化率が何れも一桁であった。しかしながら、電子線を全く照射しなかった比較例1および比較例4、電子線の照射量が1kGy以下の比較例2、500kGy以上である700kGyの電子線を照射した比較例3、ポリプロピレン樹脂フィルムで構成されたセパレーター3に50kGyの電子線を照射した比較例5は高温保存劣化率および負荷特性の何れも満足するものはなかった。

【0029】

【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池およびその

製造方法によれば、保存劣化が抑止された高信頼性を有する非水電解液二次電池およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】円筒型の非水電解液二次電池の概略側面断面図である。

【符号の説明】

1…負極、2…正極、3…セパレーター、4…絶縁板、5…電池缶、6…封ロガスケット、7…電池蓋、8…安全弁装置、9…PTC素子、10…負極集電体、11…正極集電体、12…負極リード、13…正極リード、14…センターピン

【図1】

